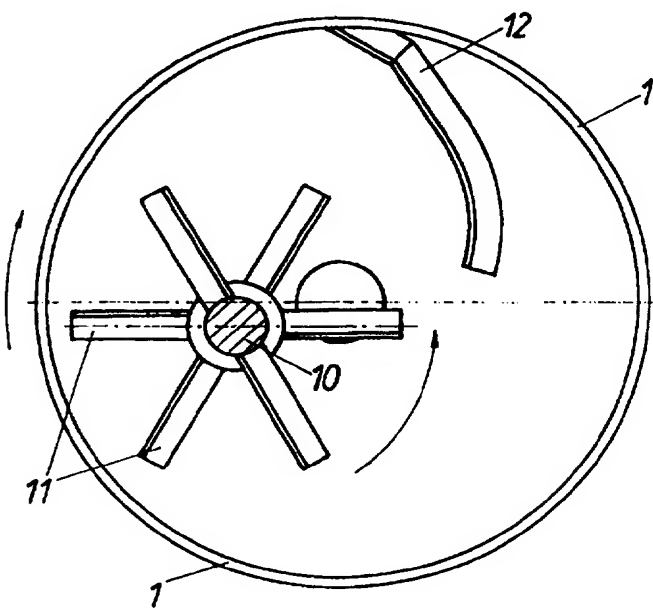




**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C08J 3/09, C08L 1/02 // B01F 9/12</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 98/05702</b>
			<b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 12. Februar 1998 (12.02.98)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/AT97/00179		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
<b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 31. Juli 1997 (31.07.97)			
<b>(30) Prioritätsdaten:</b> A 1379/96 1. August 1996 (01.08.96) AT			
<b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> LENZING AKTIENGESELLSCHAFT [AT/AT]; Werkstrasse 2, A-4860 Lenzing (AT).		<b>Veröffentlicht</b> Mit internationalem Recherchenbericht.	
<b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> SCHREMPF, Christoph [AT/AT]; Stifterstrasse 24, A-4701 Bad Schallerbach (AT). MÄNNER, Johann [AT/AT]; Bach 97, A-4852 Weyregg (AT). MÖDERL, Ulrich [AT/AT]; Sommerfeldstrasse 13/5, A-4860 Lenzing (AT). FEILMAIR, Wilhelm [AT/AT]; Lacherwiese 30, A-4860 Lenzing (AT).			
<b>(74) Anwälte:</b> SCHWARZ, Albin usw.; Wipplingerstrasse 32/22, A-1010 Wien (AT).			
<b>(54) Title:</b> PROCESS FOR PREPARING A CELLULOSE SUSPENSION			
<b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER CELLULOSESUSPENSION			
<b>(57) Abstract</b> <p>A process is disclosed for preparing a homogeneous suspension of cellulose in an aqueous solution of a tertiary amine oxide. Cellulose is mixed with the aqueous solution of tertiary amine oxide in a mixer which has a container for accommodating the suspension and a mixing tool. This process is characterised by the use of a mixer with a container which rotates during the mixing process.</p>			
<b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer homogenen Suspension von Cellulose in einer wäßrigen Lösung eines tertiären Aminoxids, wobei Zellstoff in einer Mischvorrichtung, die einen Behälter zur Aufnahme der Suspension und ein Mischwerkzeug aufweist, mit der wäßrigen Lösung des tertiären Aminoxids gemischt wird, welches Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß eine Mischvorrichtung eingesetzt wird, deren Behälter während des Mischens rotiert.</p>			
			

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidtschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung einer Cellulosesuspension

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer homogenen Suspension von Cellulose in einer wäßrigen Lösung eines tertiären Aminoxids, wobei Zellstoff in einer Mischvorrichtung, die einen Behälter zur Aufnahme der Suspension und ein Mischwerkzeug aufweist, mit der wäßrigen Lösung des tertiären Aminoxids gemischt wird. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper.

Seit einigen Jahrzehnten wird nach Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper gesucht, welche das heute in großem Maßstab angewendete Viskoseverfahren ersetzen sollen. Als eine nicht zuletzt wegen einer besseren Umweltverträglichkeit interessante Alternative hat sich dabei herauskristallisiert, Cellulose ohne Derivatisierung in einem organischen Lösungsmittel aufzulösen und aus dieser Lösung Formkörper, z.B. Fasern und Folien, zu extrudieren. Solcherart extrudierte Fasern erhielten von der BISFA (The International Bureau for the Standardization of man made fibers) den Gattungsnamen Lyocell. Unter einem organischen Lösungsmittel wird von der BISFA ein Gemisch aus einer organischen Chemikalie und Wasser verstanden.

Es hat sich herausgestellt, daß sich als organisches Lösungsmittel insbesondere ein Gemisch aus einem tertiären Aminoxid und Wasser sehr gut zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern eignet. Als Aminoxid wird dabei in erster Linie N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) verwendet. Andere Aminoxide sind z.B. in der EP-A - 0 553 070 und in der US- A - 4,196,282 beschrieben. Ein Verfahren zur Herstellung formbarer Celluloselösungen ist z.B. aus der EP-A - 0 356 419 bekannt.

In der US-A - 4,246,221 ist ein Aminoxidverfahren zur Herstellung spinnbarer Celluloselösungen beschrieben, welches

als Ausgangsmaterial u.a. eine Mischung von Cellulose in flüssigem, wäßrigem N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) verwendet. Gemäß diesem Verfahren wird in einer diskontinuierlich arbeitenden Mischvorrichtung eine Suspension von zerkleinerter Cellulose in der wäßrigen Aminoxidlösung hergestellt und das Gemisch gleichzeitig unter vermindertem Druck erhitzt, wobei Wasser abgezogen wird und eine erste Lösung hergestellt wird, die nach Filtration und Nachbearbeitung in einem Extruder in eine formbare Lösung übergeführt wird. Als Mischvorrichtung zur Herstellung der Cellulosesuspension wird gemäß Beispiel I ein herkömmlicher Doppelarmmischer verwendet. In diesem Mischer wird eine Suspension mit einer Stoffdichte von etwa 20 Masse% Cellulose hergestellt. Dieses vorbeschriebene Verfahren besitzt jedoch den Nachteil, daß es diskontinuierlich ist und großtechnisch schwierig durchführbar ist.

Ferner wird in der US-A - 4,246,221 empfohlen, zur besonders schonenden und raschen Auflösung der Cellulose diese und das (feste) Aminoxidhydrat in gemahlenem Zustand einzusetzen. Dies ist jedoch nach Erfahrungen der Anmelderin nachteilig, da die Cellulose durch den Mahlvorgang beschädigt wird, wenn es z.B. zu einer örtlichen Überhitzung kommt. Ferner ist es nachteilig, als Ausgangsstoff für die Herstellung der Celluloselösung ein festes Gemisch aus zerkleinerter Cellulose und zerkleinertem Aminoxid einzusetzen, da es aus der EP-A - 0 419 356 bekannt ist, daß eine Suspension von Cellulose in einem wäßrigen Aminoxid mit Hilfe der Dünnschichttechnik schneller, schonender und besser in die formbare Celluloselösung übergeführt werden kann.

Auch in der US-A - 4,416,698 wird dem Fachmann empfohlen, die Cellulose zu mahlen, und zwar bis zu einer Teilchengröße von kleiner als 0,5 mm.

Gemäß der DD-A - 226 573 wird zur Lösungsbereitung von einer NMMO-hältigen Cellulose-Suspension mit einer niedrigen Stoffdichte von maximal 2,5 Massen% Cellulose ausgegangen. Diese Cellulose-Suspension wird in einem Rührgefäß homogenisiert. Anschließend wird durch Zentrifugieren oder Abpressen die Stoffdichte auf 12,5 Massen% erhöht, auf einen Wassergehalt von 10 - 15 Massen% (bezogen auf NMMO) getrocknet und in einem Extruder mit Entgasungszone bei Temperaturen zwischen 75 und 120°C in eine klare Lösung übergeführt.

Das Verfahren gemäß der genannten DD-A - 226 573 ist mit dem Nachteil behaftet, daß nach der Homogenisierung die Stoffdichte von 2,5 Massen% auf 12,5 Massen% erhöht werden muß, bevor mit der eigentlichen Lösungsherstellung begonnen werden kann. Dies erfordert einen eigenen, zusätzlichen Arbeitsschritt. Außerdem ist beim Abpressen oder Zentrifugieren ein gleichmäßiger Abpreßgrad, der eine Voraussetzung für eine konstante Lösungszusammensetzung ist, nur schwierig zu erzielen.

In der WO 95/11261 der Anmelderin ist ein Verfahren bekannt, gemäß welchem (1) vorzerkleinerte cellulosische Materialien in eine wässrige Lösung eines tertiären Aminoxids eingebracht werden, um eine erste Suspension mit einer Trockenstoffdichte von mindestens 10 Massen% Cellulose herzustellen, (2) die erste Suspension einer Mahlung unterzogen wird, wobei eine zweite Suspension erhalten wird, und (3) die zweite Suspension durch Wärmezufuhr unter vermindertem Druck in die formbare Celluloselösung übergeführt wird. Die Mahlung dient dazu, vereinzelt verbliebene Zellstoffteilchen weiter zu zerkleinern und in Einzelfasern aufzuspalten. Als Mahlgeräte werden herkömmliche Hochkonsistenzmischer, Disperger und Refiner vorgeschlagen.

Aus der WO 94/28217 ist ein Verfahren zur Herstellung einer Vormischung aus zerkleinerter Cellulose und wäßrigem Aminoxid

bekannt, aus welcher eine formbare Celluloselösung hergestellt werden kann. Als Ausgangsmaterial wird Zellstoff in Rollenform verwendet, der zunächst in einer Schneidmaschine (Shredder) vorzerkleinert wird. Es wird in der WO 94/28217 darauf hingewiesen, daß beim Schneiden des Zellstoffs darauf geachtet werden soll, daß er an den Schnittkanten möglichst wenig zusammengedrückt wird, da dies das spätere Mischen mit der wäßrigen Aminoxidlösung erschwert. Zu diesem Zweck wird eine besondere Schneidmaschine empfohlen, in welcher Zellstoffstücke mit einer Größe von typischerweise maximal 15 cm<sup>2</sup> hergestellt werden. Als Nebenprodukt des Schneidevorganges entstehen jedoch beträchtliche Mengen an Zellstoffstaub.

Nach dem Schneiden in der Schneidmaschine wird der vorzerkleinerte Zellstoff in einem Ventilator mit Propellerblättern noch mehr zerkleinert und mittels Luft zu einem Sieb transportiert, in welchem der vorzerkleinerte Zellstoff vom Luftstrom abgetrennt wird. Das Sieb trennt alle Zellstoffteilchen mit einer Teilchengröße von mindestens 2,54 mm ab. Im verbleibenden Luftstrom befindet sich jedoch noch ein erheblicher Staubanteil mit einer Teilchengröße von weniger als 2,54 mm. Um diesen Zellstoff nicht zu verlieren, wird er in einer Filtriervorrichtung gesammelt und schließlich mit den größeren Zellstoffteilchen wieder vereinigt.

Zur Herstellung der Suspension werden die zerkleinerte Cellulose und die Aminoxidlösung in eine horizontal gelagerte, zylindrische Mischkammer eingebracht, welche einen Rotor mit axial beabstandeten Rührelementen aufweist. Die Mischung wird in der Mischkammer gerührt, indem der Rotor mit einer Geschwindigkeit von 40 bis 80 Umdrehungen pro Minute gedreht wird. An der Wand der zylindrischen Mischkammer sind noch vorzugsweise schnell rotierende Refinermesser vorgesehen, mit welchen die Zellstoffteilchen zerkleinert werden. Die kombinierte Wirkung der Rührschaufeln mit den schnell rotierenden Refinermessern führt schließlich zu einer

homogenen Mischung, die bis zu etwa 13 Masse% Cellulose, bezogen auf die Masse der Suspension, aufweist.

Dieses vorbekannte Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß es technisch aufwendig und langwierig ist, aus dem Rollenzellstoff schließlich die homogene Suspension herzustellen. Dazu kommt noch, daß das vorbekannte Verfahren diskontinuierlich ist und pro Charge allein an Mischzeit mehr als 20 Minuten in Anspruch nimmt. Ferner wäre es aus ökonomischen Gründen wünschenswert, Cellulosesuspensionen mit höherer Stoffdichte herzustellen und als Ausgangsprodukt noch größere Zellstoffstücke zu verwenden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der Schritt der Herstellung der Cellulosesuspension, also des Ausgangsproduktes für die Herstellung der formbaren Celluloselösung, im Stand der Technik bis heute noch nicht befriedigend entwickelt ist. Herkömmliche Stofflöser bzw. Pulper, wie sie in vielfältigen Ausgestaltungen in der Viskosetechnik oder in der Papierindustrie verwendet werden, können im vorliegenden Fall nicht zufriedenstellend verwendet werden, da sie die Herstellung von Cellulosesuspensionen mit einer Stoffdichte von maximal nur etwa 11,5% erlauben, wie die Anmelderin festgestellt hat. Dies deshalb, weil durch die hohe Quellung des Zellstoffes in 60-78%igem, wäßrigen NMMO bei der erforderlichen Verarbeitungstemperatur von 60-90°C die Fließfähigkeit der Suspension so stark abnimmt, daß das Stoffgemenge Zellstoff/NMMO/Wasser keiner ausreichenden Scherung bzw. Durchmischung über das gesamte Mischgut mehr unterliegt.

Die vorliegende Erfindung stellt sich somit die Aufgabe, das Aminoxidverfahren in dieser Hinsicht weiterzuentwickeln und ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das die oben im Zusammenhang mit der WO 94/28217 genannten Nachteile nicht aufweist und mit welchem aus Zellstoff und einer wäßrigen

Aminoxidlösung bedeutend einfacher eine homogene Cellulosesuspension hergestellt werden kann, die als Ausgangsprodukt für das Aminoxidverfahren verwendbar ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer homogenen Suspension von Cellulose in einer wäßrigen Lösung eines tertiären Aminoxids, wobei Zellstoff in einer Mischvorrichtung, die einen Behälter zur Aufnahme der Suspension und ein Mischwerkzeug aufweist, mit der wäßrigen Lösung des tertiären Aminoxids gemischt wird, ist dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischvorrichtung eingesetzt wird, deren Behälter während des Mischens rotiert.

Mischer mit rotierenden Behältern sind bekannt (z.B. Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 2, S. 290-291). Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß es bei Verwendung eines derartigen Mixers nicht notwendig ist, Zellstoff durch Schneiden derart vorzuzerkleinern, wie es aus der WO 94/28217 bekannt ist, und daß es trotzdem möglich ist, eine homogene Suspension herzustellen, in welcher der Zellstoff praktisch in seine Einzelfasern aufgebrochen ist. Wird beispielsweise Blattzellstoff oder Zellstoff in Rollenform verwendet, so braucht dieses Ausgangsmaterial nicht auf Stücke mit einer Fläche von kleiner als 20 cm<sup>2</sup>, vorzugsweise nicht kleiner als 100 cm<sup>2</sup>, vorzerkleinert werden. Es ist sogar möglich, flächige Stücke mit einer Größe von über 1000 cm<sup>2</sup> als Ausgangsmaterial einzusetzen und direkt in den erfindungsgemäß verwendeten Mischer zu geben.

Durch die Möglichkeit, derart große Stücke direkt im Mischer zu verarbeiten, braucht nicht auf so kleine Stücke vorzerkleinert werden, wies dies aus der WO 94/28217 bekannt ist. Dadurch fällt bei der Vorzerkleinerung auch kein Zellstoffstaub an, wodurch sich der gesamte apparative Aufwand zur Abtrennung und Gewinnung des Staubes erübrigt. Ferner gelingt auch das Aufbrechen des Zellstoffs in seine



Einzelfasern leichter, da der erfindungsgemäß eingesetzte Zellstoff bedeutend weniger Schnittkanten aufweist. Auch die Schädigung des Zellstoffs, die durch das Schneiden entsteht, ist dementsprechend gering.

Als weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens hat es sich gezeigt, daß es möglich ist, Cellulosesuspensionen mit einer Stoffdichte von mehr als 13% herzustellen und dafür noch dazu eine konzentrierte Aminoxidlösung mit 78 Masse% NMMO zu verwenden.

Alle diese Effekt sind im umgekehrten Fall, also bei Verwendung eines Mischers mit unbewegtem, d.h. nicht rotierendem Behälter und rotierendem Mischwerkzeug, nicht erzielbar.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die eingesetzte Mischvorrichtung ein Mischwerkzeug aufweist, welches während des Mischens nicht bewegt wird. Das Mischwerkzeug kann als Paddel, Leiste oder Wendel ausgebildet sein.

Bevorzugt ist das Mischwerkzeug so ausgebildet und im Behälter angeordnet, daß es während des Mischens eine Belagsbildung an den Innenoberflächen des Behälters, also an den Wänden, dem Boden und der Abdeckung, verhindert. Im einfachsten Fall ist es als Schaber ausgebildet.

Es hat sich ferner als zweckmäßig erwiesen, wenn die eingesetzte Mischvorrichtung ein Mischwerkzeug aufweist, welches während des Mischens rotiert. Dieses kann exzentrisch angeordnet sein. Das Mischwerkzeug rotiert zweckmäßigerweise im Gegensinn zum rotierenden Behälter.

Der Behälter kann so geformt sein, daß er eine Symmetrieachse aufweist, um welche er rotiert. In einer weiteren bevorzugten

Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren in einer Mischvorrichtung ausgeführt, deren Symmetrieachse während des Mischens zur Waagrechten geneigt ist.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte wäßrige Lösung des tertiären Aminoxids enthält das Aminoxid, vorzugsweise NMMO, zwischen 60 und 82 Masse%. Das erfindungsgemäße Verfahren wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur zwischen 60 und 90°C ausgeführt.

Es ist dem Fachmann klar, daß auch Mischungen von verschiedenen Zellstoffen zur Suspensionsherstellung eingesetzt werden können. Es hat sich ferner gezeigt, daß es in der erfindungsgemäß verwendeten Mischvorrichtung auch nicht zu einem Entmischen von Hilfsstoffen, wie Stabilisatoren, Dispergiermittel, Spinnhilfen, reaktivitätsverbessernden Reagenzien, Inkorporationsmedien anorganischer oder organischer Natur (Baryt, Aktivkohle,  $\text{SiO}_2$ , CMC, Modifikatoren (Polyethylenglykole)) und andere Polymeren, wie z.B. Nylon; Farbstoffe, die in der Suspension enthalten sind, kommt. Dies ist für eine volle Entfaltung der Wirkung dieser Hilfsstoffe von großer Bedeutung.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung einer Mischvorrichtung mit einem rotierenden Behälter zur Herstellung einer homogenen Suspension von Cellulose in einer wäßrigen Lösung eines tertiären Aminoxids, wobei die zur Suspensionsherstellung eingesetzte Cellulose am besten eine Teilchengröße von mindestens 20  $\mu\text{m}$  besitzt.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung einer formbaren Celluloselösung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß eine gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte homogene Suspension unter Abdampfung von Wasser zu einer formbaren Celluloselösung verarbeitet wird. Die Herstellung der Celluloselösung wird zweckmäßig in

einem Dünnschichtbehandlungsapparat durchgeführt. Ein derartiges Verfahren ist beispielsweise in der EP-A - 0 356 419 beschrieben. Eine Ausführungsform eines Dünnschichtbehandlungsapparates ist beispielsweise ein sogenannter Filmtruder, wie er von der Firma Buss AG (Schweiz) hergestellt wird. Ein Dünnschichtbehandlungsapparat ist auch in der DE-A 2 011 493 beschrieben.

Die im Jahre 1994 veröffentlichte WO 94/06530 benützt die aus der EP-A - 0 356 419 vorbekannte Dünnschichttechnik, um aus einer Mischung von Cellulose in einer wäßrigen Lösung eines tertiären Aminoxides zu einer formbaren Lösung zu gelangen. Das Verfahren wird analog einer in der EP-A - 0 356 419 vorbeschriebenen Ausführungsform in einem Filmtruder durchgeführt. Das Verfahren der WO 94/06530 stellt sich die Aufgabe, Energie zu sparen, und schlägt zur Lösung dieser Aufgabe vor, den Rotor langsamer zu drehen.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper, das darin besteht, daß eine erfindungsgemäß hergestellte Cellulosesuspension in eine formbare Celluloselösung übergeführt wird, welche anschließend in an sich bekannter Weise zu Folien, Fasern, Membranen oder anderen Formkörpern verarbeitet wird.

Die erfindungsgemäß hergestellte Suspension kann über ein Dosiergerät direkt oder über einen geeigneten Pufferbehälter, wie z.B. in der PCT/AT96/00059 der Anmelderin und in der WO 94/28217 beschrieben ist, in den Filmtruder gespeist und dort zur Lösung verarbeitet werden. Die erfindungsgemäß hergestellte Suspension kann auch in anderen Vorrichtungen in die Celluloselösung übergeführt werden.

Eine im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt verwendete Mischvorrichtung ist in der beigefügten Zeichnung mit den Figuren 1 und 2 schematisch dargestellt. Im Handel ist eine

Ausführungsform einer derartigen Mischvorrichtung als sogenannter "Intensivmischer Typ R 08", der von der Firma Eirich, DE, gebaut wird, erhältlich.

Die Figur 1 zeigt einen Schnitt durch eine schematisch dargestellte Mischvorrichtung, die einen zylindrischen Behälter 1 zur Aufnahme von Mischgut aufweist. Der Behälter 1 ist drehbar gelagert, wobei die Lagerung mit der Bezugsziffer 6 angedeutet ist. Die Rotation des Behälters 1 wird mit dem ortsfesten Motor 2 bewirkt, der ein Zahnrad 4 antreibt, welches in ein ringförmiges Gegenstück 5 eingreift, das mit dem Boden des drehbar gelagerten Behälters 1 fix verbunden ist. Die Bezugsziffer 3 bezeichnet ein Getriebe.

Die Bezugsziffer 7 bezeichnet eine abnehmbare, ortsfeste Abdeckung für den Behälter. Die Abdeckung 7 besitzt am Rand eine Führung 13, in welcher die Behälterwand 1 gleitet. Die Bezugsziffer 8 bezeichnet einen Motor, der über ein Getriebe 9 das ortsfeste Mischwerkzeug 10 in Drehung versetzt. Das Mischwerkzeug 10 besitzt an seinem unteren Ende messerartig ausgebildete Rührschaufeln 11. An der Abdeckung 7 ist noch ein weiteres ortsfestes Mischwerkzeug 12 angebracht, welches als länglicher Schaber ausgebildet ist und eine Belagsbildung an der Wand und an anderen Innenoberflächen des rotierenden Behälters 1 verhindert.

Die Figur 2 zeigt eine Draufsicht auf die erfindungsgemäß verwendete Mischvorrichtung, bei welcher die Abdeckung 7 abgenommen ist. In der Figur 2 ist das Mischwerkzeug 10 mit den Mischelementen 11, das weitere Mischwerkzeug 12 und der Behälter 1 zu sehen. Die Drehrichtung des Behälters 1 und des Mischwerkzeuges 10 sind mit Pfeilen angedeutet. In der Figur 2 sind die beiden Drehrichtungen zueinander gegensinnig.

Die Mischvorrichtung kann mit einer Heiz- oder Kühlvorrichtung (nicht gezeigt) versehen sein. Die Mischvorrichtung kann auf

herkömmliche Weise erwärmt bzw. gekühlt werden. Die Mischvorrichtung kann aber natürlich auch mit einer Elektroheizung erwärmt werden.

Mit den nachfolgenden Beispielen wird eine zweckmäßige Ausführungsform der Erfindung noch näher beschrieben, wobei als Mischvorrichtung der "Intensivmischer Typ R 08", der von der Firma Eirich, DE, gebaut wird, verwendet wurde.

#### Beispiel 1

Es wurden im Mischer Zellstoffblätter (Alicell V-LV) mit einer Länge von 800 mm und einer Breite von 150 mm vorgelegt und danach eine wäßrige NMMO-Lösung mit einem Gehalt von 74 Masse% NMMO zugegeben, wobei die Mengen so gewählt wurden, daß eine Cellulosesuspension mit einem Gehalt an 13 Masse% Cellulose, bezogen auf die Masse der Suspension, erhalten werden konnte. Die Temperatur des Mischgutes betrug etwa 80°C.

Anschließend wurde der Mischer in Betrieb genommen, wobei der Behälter 1 mit etwa 30 Umdrehungen pro Minute und das Mischwerkzeug 10 mit etwa 300 Umdrehungen pro Minute (in Gegensinn zum Behälter 1) gedreht wurde. Es konnte das gesamte, im Mischer befindliche Mischgut in eine Suspension übergeführt werden. Um das Ausmaß der Aufspaltung des Zellstoffs in Einzelfasern festzustellen, wurden nach 2, 5 und 10 Minuten Mischzeit jeweils Proben genommen und ihre Qualität durch Blattbildung bestimmt. Zur Blattbildung wurden 25 g Probe (60°C) in einem 2000 ml Becherglas mit 1000 g Wasser (65°C) versetzt und mit einem Magnetrührer (Rührknochen: 5 cm; 500 Umdrehungen pro Minute) 15 Minuten gerührt. Danach wurde die erhaltene Suspension auf den Blattbildner aufgegeben und durch schnelles Absaugen auf Blatt gebildet, welches im Trockenschrank getrocknet wurde. Das Aussehen des getrockneten Blattes wurde festgestellt. Die Ergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle angegeben. Das Ausmaß der Aufspaltung

des Zellstoffs in Einzelfasern ist dabei umso höher, je weniger Stippen im gebildeten Blatt zu beobachten sind.

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß, wie bereits oben erwähnt, aus dem Mischgut eine Suspension gebildet werden konnte, und daß ferner bereits nach zweiminütigem Mischen eine Suspension erhalten wird, wobei das mit dieser Suspension gebildete Blatt keine Stippen zeigt, was bedeutet, daß der Zellstoff praktisch vollständig in seine Einzelfasern aufgespalten ist.

#### Beispiel 2

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, jedoch statt Zellstoffblättern Zellstoffstreifen (Alicell V-LV) mit einer Länge von 400 mm und einer Breite von 4 mm eingesetzt.

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß aus dem Mischgut eine Suspension gebildet werden konnte, und daß ferner bereits nach zweiminütigem Mischen eine Suspension erhalten wird, wobei das mit dieser Suspension gebildete Blatt keine Stippen zeigt, was bedeutet, daß der Zellstoff praktisch vollständig in seine Einzelfasern aufgespalten ist.

#### Beispiel 3

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, jedoch statt Zellstoffblättern gemahlener (Schneidmühle) Zellstoff (Alicell V-LV; Conduxmühle; Sieblöcher quadratisch, 16 mm<sup>2</sup>) und eine wäßrige NMMO-Lösung mit einem Gehalt von 78 Masse% NMMO eingesetzt. Ferner wurde der gemahlene Zellstoff in einer Menge eingesetzt, daß eine Cellulosesuspension mit einem Gehalt an 15,5 Masse% Cellulose, bezogen auf die Masse der Suspension, erhalten werden konnte.

Die Ergebnisse der Blattbildung sind in der Tabelle angegeben und zeigen, daß mit der erfindungsgemäß verwendeten Mischvorrichtung selbst mit dem auf übliche Weise zerkleinerten Zellstoff (gemahlen) und mit einer höher konzentrierten NMMO-Lösung und mit erheblich höherer Stoffdichte überraschend eine Suspension hergestellt werden konnte. Bei der Blattbildung wurden zwar Stippen festgestellt, die allerdings mit einer Behandlung in einem Refiner in Einzelfasern aufgespalten werden konnten.

Tabelle			
Beispiel	Mischzeit	Suspension	Blattbildung
1	2	ja	keine Stippen, wolkig
1	5	ja	keine Stippen, wolkig
1	10	ja	keine Stippen, wolkig
2	2	ja	keine Stippen <sup>1</sup> , wolkig
2	5	ja	keine Stippen <sup>1</sup> , wolkig
2	10	ja	keine Stippen <sup>2</sup> , wolkig
3	2	ja	sehr viele Stippen <sup>3</sup>
3	5	ja	keine Verbesserung
3	10	ja	keine Verbesserung <sup>4</sup>

#### Anmerkung

- 1= vereinzelt aufgeweitete Streifenreste;
- 2= vereinzelt kleine offene Streifenreste;
- 3= kaum geöffnete längere Fasern; das Blatt gibt feinen Cellulosestaub ab;
- 4= das Blatt ist jedoch homogener und gibt weniger Cellulosestaub ab.

Aus den erfindungsgemäß hergestellten Suspensionen konnten Spinnmassen guter Qualität hergestellt werden. Es hat sich gezeigt, daß die in den Beispielen 1 und 2 hergestellten

Suspensionen sogar eine derart gute Qualität aufwiesen, daß sie direkt, d.h. ohne Nachbehandlung in einem Refiner, zur Lösungsherstellung eingesetzt werden konnten.

#### Beispiel 4 (Vergleich)

2,2 kg Zellstoffblätter (Buckeye V5) mit einer Größe von 7 x 7 cm<sup>2</sup> wurden mit 6,23 kg einer wäßrigen NMMO-Lösung (72%; 65°C) in einem herkömmlichen Laborpulper (Fassungsvermögen: 41 Liter) mit ruhendem Behälter 30 Sekunden gemischt. Anschließend wurden weitere 6,23 kg NMMO-Lösung zugegeben, sodaß die Cellulosekonzentration 15% war, und 90 Sekunden gemischt. Dabei konnte festgestellt werden, daß an der Behälterwand kein Mischen stattfand. Der Zellstoff war nur gequollen und nur zur Hälfte gepulpt.

Danach wurden weitere 3,0 kg NMMO-Lösung zugegeben, sodaß die Cellulosekonzentration auf 12,5% abnahm, und wurde 40 Sekunden gemischt. Es konnte keine Verbesserung festgestellt werden.

Danach wurden noch einmal 3,0 kg NMMO-Lösung zugegeben, sodaß die Cellulosekonzentration auf 10,6% abnahm, und wurde 60 Sekunden gemischt. Es konnte eine geringfügige Verbesserung festgestellt werden. Erst nach weiteren 180 Sekunden Mischzeit konnte eine Suspension hergestellt werden, die jedoch keiner Blattbildung unterzogen wurde, da die Stoffdichte (10,6%) für das Aminoxidverfahren nicht ökonomisch interessant erscheint.

Dieses Ergebnis zeigt, daß es mit der verwendeten herkömmlichen Labor-Mischvorrichtung mit ruhendem Behälter nicht möglich war, eine Suspension mit einer Stoffdichte von über 11% herzustellen.

#### Beispiel 5 (Vergleich)



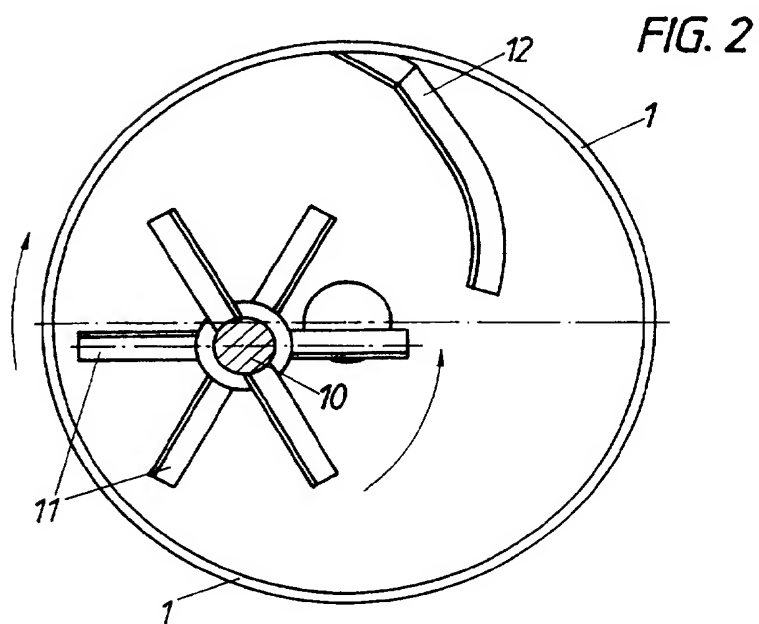
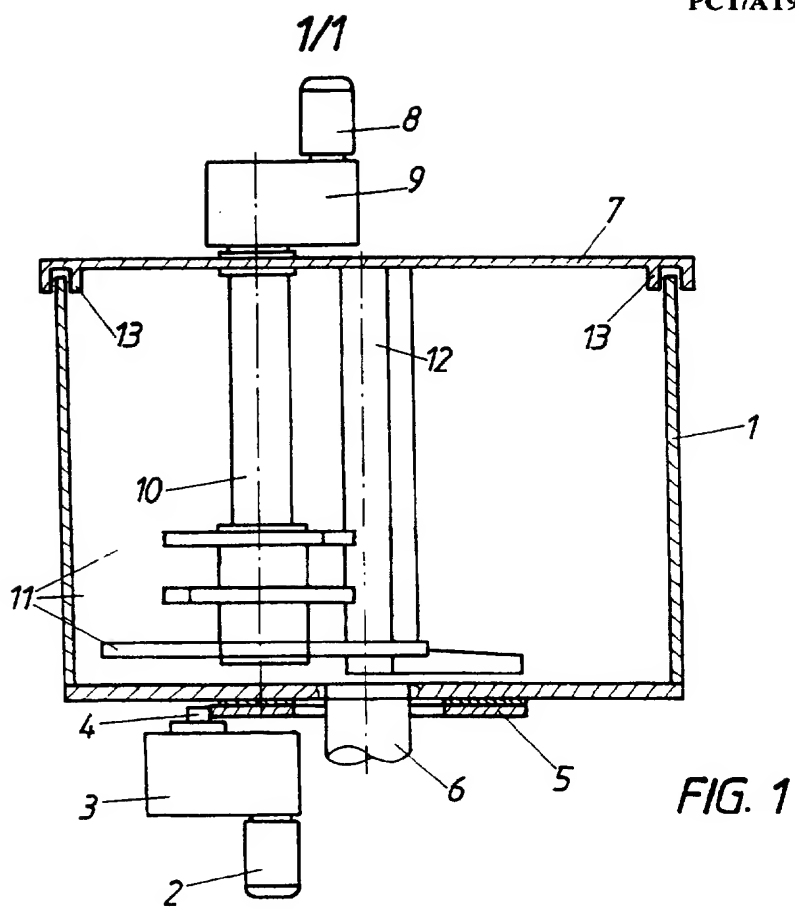
Ein herkömmlicher Pulper (Fassungsvermögen: 1500 l) mit ruhendem Behälter wurde mit 900 l NMMO-Lösung (74%, 70-80°C) beschickt. Anschließend wurde Blattzellstoff ohne Vorzerkleinerung schrittweise zugegeben, wobei nach ca. 12 Minuten und Erreichen einer Stoffdichte von 11,57% abgebrochen werden mußte, da keine Erhöhung der Stoffdichte mehr möglich war, da in den Randzonen kein Vermischen stattfand und somit keine Suspension erhalten wurde.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer homogenen Suspension von Cellulose in einer wäßrigen Lösung eines tertiären Aminoxids, wobei Zellstoff in einer Mischvorrichtung, die einen Behälter zur Aufnahme der Suspension und ein Mischwerkzeug aufweist, mit der wäßrigen Lösung des tertiären Aminoxids gemischt wird,  
  
dadurch gekennzeichnet, daß  
  
eine Mischvorrichtung eingesetzt wird, deren Behälter während des Mischens rotiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzte Mischvorrichtung ein Mischwerkzeug aufweist, welches während des Mischens nicht bewegt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischwerkzeug als Paddel, Leiste oder Wendel ausgebildet ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischwerkzeug so ausgebildet und im Behälter angeordnet ist, daß es während des Mischens eine Belagsbildung an der Wand des Behälters verhindert.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzte Mischvorrichtung ein Mischwerkzeug aufweist, welches während des Mischens rotiert.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das rotierende Mischwerkzeug exzentrisch angeordnet ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischwerkzeug im Gegensinn zum rotierenden Behälter rotiert.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Behälter eine Symmetrieachse aufweist, um welche er rotiert.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Symmetrieachse zur Waagrechten geneigt ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das tertiäre Aminoxid in der wäßrigen Lösung zu 60-82 Masse% enthalten ist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einer Temperatur zwischen 60 und 90°C ausgeführt wird.
12. Verwendung einer Mischvorrichtung mit einem rotierenden Behälter zur Herstellung einer homogenen Suspension von Cellulose in einer wäßrigen Lösung eines tertiären Aminoxids.

13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Suspensionsherstellung eingesetzte Cellulose eine TeilchengöÙe von mindestens 20  $\mu\text{m}$  besitzt.
14. Verfahren zur Herstellung einer formbaren Celluloselösung, dadurch gekennzeichnet, daß eine gemäß den Ansprüchen 1 bis 11 hergestellte homogene Suspension unter Abdampfung von Wasser zu einer formbaren Celluloselösung verarbeitet wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß es in einem Dünnschichtbehandlungsapparat durchgeführt wird.
16. Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper, dadurch gekennzeichnet, daß eine gemäß Anspruch 14 oder 15 hergestellte, formbare Celluloselösung in an sich bekannter Weise zu Folien, Fasern, Membranen oder anderen Formkörpern verarbeitet wird.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/AT 97/00179

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC<sup>6</sup>: C08J 3/09, C08L 1/02 // B01F 9/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC<sup>6</sup>: B01F, C08J, C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 9428217 A1 (COURTAULDS FIBRES (HOLDINGS) LIMITED), 8 December 1995 (08.12.95), abstract, page 2, lines 23-34; page 3, lines 10-22 --	1-12
A	US 4246221 A (CLARENCE C. MCCORSLEY, III), 20 January 1981 (20.01.81), example 1, column 6, lines 24-29; example 2, column 7, lines 56-61 --	1-12
A	WO 9511261 A1 (LENZING AKTIENGESELLSCHAFT), 27 April 1995 (27.04.95), abstract; page 3, lines 10-15 --	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 October 1997 (21.10.97)

Date of mailing of the international search report

18 November 1997 (18.11.97)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/AT 97/00179

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, vol. 2, Verfahrenstechnik I (Grundoperationen), Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., pages 290-291 --	1-12
A	US 4611 922 A (WILLI EIRICH), 16 September 1986 (16.09.86), figure 1; figure 9; abstract -- -----	1-12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

01/10/97

International application No.

PCT/AT 97/00179

Patent document cited in search report			Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO	9428217	A1	08/12/94	AT	905 U	25/07/96
				AU	679067 B	19/06/97
				AU	6728694 A	20/12/94
				BR	9406462 A	30/01/96
				CA	2163261 A	08/12/94
				CN	1124507 A	12/06/96
				CZ	9503110 A	13/03/96
				EP	0700462 A	13/03/96
				FI	955651 A	23/11/95
				HU	9503346 D	00/00/00
				JP	8510515 T	05/11/96
				NO	954745 A	23/11/95
				PL	311718 A	04/03/96
				SK	149195 A	08/01/97
				US	5413631 A	09/05/95
US	4246221	A	20/01/81	AT	387792 B	10/03/89
				AU	4593779 A	04/09/80
				BE	875323 A	04/10/79
				CA	1141913 A	01/03/83
				DE	2913589 A,C	11/09/80
				FR	2450293 A,B	26/09/80
				GB	2043525 A,B	08/10/80
				IN	154748 A	15/12/84
				IN	154757 A	15/12/84
				JP	1308043 C	13/03/86
				JP	55118928 A	12/09/80
				JP	60028848 B	06/07/85
				NL	7902782 A	04/09/80
				SE	444191 B,C	24/03/86
				SE	7902733 A	03/09/80
				US	4416698 A	22/11/83
WO	9511261	A1	27/04/95	AT	210493 A	15/06/95
				AT	400581 B	25/01/96
				AU	1807995 A	08/05/95
				BG	99709 A	29/02/96
				CN	1115984 A	31/01/96
				CZ	9501413 A	18/10/95
				DE	4497844 D	00/00/00
				EP	0674662 A	04/10/95
				FI	952959 A	15/06/95
				GB	2288806 A,B	01/11/95
				GB	9511772 D	00/00/00
				HR	940679 A	31/10/96
				JP	8506379 T	09/07/96
				LV	11039 B	20/06/96
				NO	952422 A	16/06/95
				PL	309344 A	02/10/95
				SK	75795 A	08/11/95
				US	5626810 A	06/05/97
				ZA	9407745 A	17/05/95



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

01/10/97

International application No.

PCT/AT 97/00179

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4611922 A	16/09/86	AU 565722 B	24/09/87
		AU 2642484 A	11/10/84
		AU 2828784 A	07/11/84
		BR 8401608 A	13/11/84
		CA 1234098 A	15/03/88
		DE 3312869 A,C	11/10/84
		DK 105384 A	10/10/84
		EP 0125389 A,B	21/11/84
		EP 0139729 A	08/05/85
		IN 163092 A	06/08/88
		JP 1055894 B	28/11/89
		JP 1572240 C	25/07/90
		JP 60034725 A	22/02/85
		WO 8404055 A	25/10/84
<hr/>			

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 97/00179

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: C08J 3/09, C08L 1/02 // B01F 9/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: B01F, C08J, C08L

Recherche, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 9428217 A1 (COURTAULDS FIBRES (HOLDINGS) LIMITED), 8 Dezember 1994 (08.12.94), Zusammenfassung, Seite 2, Zeilen 23-34; Seite 3, Zeilen 10-22 --	1-12
A	US 4246221 A (CLARENCE C. MCCORSLEY, III), 20 Januar 1981 (20.01.81), Exempel 1, Spalte 6, Zeilen 24-29; Exempel 2, Spalte 7, Zeilen 56-61 --	1-12
A	WO 9511261 A1 (LENZING AKTIENGESellschaft), 27 April 1995 (27.04.95), Zusammenfassung; Seite 3, Zeilen 10-15 --	1-12

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.☒ Siehe Anhang Patentfamilie.

## \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21 Oktober 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18. 11. 97

Nahme und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde



Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL-2230 HV Rijswijk  
Tel.: +31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: +31-70) 340-2016

Bevollmächtigter Bediensteter

Agneta Österman Wallin

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 97/00179

C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 2, Verfahrenstechnik I (Grundoperationen), Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., S. 290-291 --	1-12
A	US 4611922 A (WILLI EIRICH), 16 September 1986 (16.09.86), Fig. 1; Fig. 9; Zusammenfassung -- -----	1-12

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören  
01/10/97

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 97/00179

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO	9428217	A1	08/12/94	AT	905 U	25/07/96
				AU	679067 B	19/06/97
				AU	6728694 A	20/12/94
				BR	9406462 A	30/01/96
				CA	2163261 A	08/12/94
				CN	1124507 A	12/06/96
				CZ	9503110 A	13/03/96
				EP	0700462 A	13/03/96
				FI	955651 A	23/11/95
				HU	9503346 D	00/00/00
				JP	8510515 T	05/11/96
				NO	954745 A	23/11/95
				PL	311718 A	04/03/96
				SK	149195 A	08/01/97
				US	5413631 A	09/05/95
US	4246221	A	20/01/81	AT	387792 B	10/03/89
				AU	4593779 A	04/09/80
				BE	875323 A	04/10/79
				CA	1141913 A	01/03/83
				DE	2913589 A,C	11/09/80
				FR	2450293 A,B	26/09/80
				GB	2043525 A,B	08/10/80
				IN	154748 A	15/12/84
				IN	154757 A	15/12/84
				JP	1308043 C	13/03/86
				JP	55118928 A	12/09/80
				JP	60028848 B	06/07/85
				NL	7902782 A	04/09/80
				SE	444191 B,C	24/03/86
				SE	7902733 A	03/09/80
				US	4416698 A	22/11/83
WO	9511261	A1	27/04/95	AT	210493 A	15/06/95
				AT	400581 B	25/01/96
				AU	1807995 A	08/05/95
				BG	99709 A	29/02/96
				CN	1115984 A	31/01/96
				CZ	9501413 A	18/10/95
				DE	4497844 D	00/00/00
				EP	0674662 A	04/10/95
				FI	952959 A	15/06/95
				GB	2288806 A,B	01/11/95
				GB	9511772 D	00/00/00
				HR	940679 A	31/10/96
				JP	8506379 T	09/07/96
				LV	11039 B	20/06/96
				NO	952422 A	16/06/95
				PL	309344 A	02/10/95
				SK	75795 A	08/11/95
				US	5626810 A	06/05/97
				ZA	9407745 A	17/05/95

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören  
01/10/97

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 97/00179

Im Recherchenbericht angefurtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4611922 A	16/09/86	AU 565722 B	24/09/87
		AU 2642484 A	11/10/84
		AU 2828784 A	07/11/84
		BR 8401608 A	13/11/84
		CA 1234098 A	15/03/88
		DE 3312869 A,C	11/10/84
		DK 105384 A	10/10/84
		EP 0125389 A,B	21/11/84
		EP 0139729 A	08/05/85
		IN 163092 A	06/08/88
		JP 1055894 B	28/11/89
		JP 1572240 C	25/07/90
		JP 60034725 A	22/02/85
		WO 8404055 A	25/10/84

---